

L1 ANSWER 1 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN  
AN 2002-262841 [31] WPINDEX  
DNC C2002-078256

TI Purification of anthocyanin group pigment useful as food additive,  
comprises filtering pigment solution obtained from red Japanese radishes  
using reverse osmosis or ultra-filtration membrane films and removes odor  
component.

DC B07 D13 D21 E22 G02

PA (MITU) MITSUBISHI CHEM CORP

CYC 1

PI JP 2001348507 A 20011218 (200231) \* 4 C09B067-54 <--

ADT JP 2001348507 A JP 2000-170390 20000607

PRAI JP 2000-170390 20000607

IC ICM C09B067-54

ICS A23L001-275; C09B061-00

AB JP2001348507 A UPAB: 20020516

NOVELTY - An anthocyanin group pigment solution obtained from red Japanese  
radishes; is filtered using reverse osmosis or ultra-filtration membrane  
film and the odor component removed.

USE - For purifying anthocyanin group pigment and removing the odor  
component. Pigment useful as colorant, food additive, and for color ink,  
pharmaceuticals and cosmetics.

ADVANTAGE - Sulfide contained as odor component in the anthocyanin  
group pigment solution, is removed.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: B04-A08C2; B04-A10; B04-A10B; B06-A01; B06-A02; B11-B; B14-R01;  
D03-H01E; D08-B; E11-Q01; E25-E02; G02-A04B

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-348507

(P2001-348507A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51) IntCl<sup>7</sup>

識別記号

F I

テコード (参考)

C 0 9 B 67/54

C 0 9 B 67/54

A 4 B 0 1 8

Z

A 2 3 L 1/275

A 2 3 L 1/275

C 0 9 B 61/00

C 0 9 B 61/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願2000-170390 (P2000-170390)

(22) 出願日

平成12年6月7日 (2000.6.7)

(71) 出願人 000005988

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 得丸 出

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号

三菱化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 細川 文夫

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号

三菱化学株式会社黒崎事業所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 晴司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アントシアニン系色素の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 赤ダイコンから得られるアントシアニン系色素溶液中に含まれる臭気成分の除去及び戻り臭の抑制。

【解決手段】 赤ダイコンから得られるアントシアニン系色素溶液を、RO膜又はUF膜を用いて濾過することを特徴とするアントシアニン系色素の精製方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 赤ダイコン類から得られるアントシアニン系色素溶液を、RO膜又はUF膜を用いて濾過することを特徴とするアントシアニン系色素の精製方法。

【請求項2】 請求項1に記載の濾過を行ったアントシアニン系色素溶液を合成吸着樹脂と接液することを特徴とするアントシアニン系色素の精製方法。

【請求項3】 赤ダイコン類から得られるアントシアニン系色素溶液を合成吸着樹脂と接液し、その後請求項1に記載の濾過を行うことを特徴とするアントシアニン系色素の精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アントシアニン系色素の精製方法に関し、更に詳しくは、赤ダイコン色素抽出液等の臭気成分を含むアントシアニン系色素溶液より臭気成分を除去するアントシアニン系色素の精製方法に関する。

【0002】赤ダイコン色素等の天然のアントシアニン系色素は、食品添加物、カラーインク等の色素、医薬品や化粧品への着色料等として有用な物質である。

【0003】赤ダイコンの色素はアントシアニン系色素の中のペラルゴニン色素であり、酸性下で安定な性質を示し、他の植物からの赤色素よりも鮮明な赤を出すことで特に有用である。

【0004】

【従来の技術】従来、UF膜（限外濾過膜）又はRO膜（逆浸透膜）を利用したアントシアニン系色素の精製方法が提案されている。例えば、特開昭52-21032号公報には、ブドウから抽出されたアントシアニン系色素を限外濾過工程と逆浸透工程との組み合わせにより処理している。また、特開昭59-223756号公報では、紫トウモロコシ、赤キャベツ、ベリー類又はブドウ果皮等のアントシアニン系色素を、カチオン性又は吸着性樹脂と限外濾過膜を用いて処理している。しかしながら、赤ダイコン特有の臭気成分であるスルフィド類等の除去については何ら記載も示唆もされていない。

【0005】赤ダイコンから抽出されるアントシアニン系色素は、上記したように他の植物からの赤色素よりも有用であるが、一方で、ダイコン特有の臭いが移り香等となったり、戻り臭がある等の問題があり、これまで多用されることはなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、赤ダイコン類から得られるアントシアニン系色素溶液中に含まれる臭気成分の除去及び戻り臭の抑制である。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、先ず、赤ダイコン色素水溶液の微量臭気成分は、ヘッドスペース法で該赤ダ

イコン抽出液のガス相成分濃縮させた特殊GC分析法／臭いピーク確認GC法／GC-MS法等により、ジメチルスルフィド、ジメチルトリスルフィド等の $\text{CH}_3\text{-(S)-n-CH}_3$ （式中 $n=2\sim6$ ）で表されるテトラ・ペンタ・ヘキサ体等のスルフィド類であることを見出した。

【0008】次に、本発明者らは、赤ダイコン色素と臭気成分との分子量の違いを利用し、RO膜又はUF膜処理を施すことにより、臭気が軽減された赤ダイコン色素溶液を得ることができるを見出した。更に、上記膜処理により、戻り臭の原因の1つと考えられる低分子量の含イオウ成分（以下、含S成分と称す）をも低減させ、戻り臭も防止できるを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の要旨は、赤ダイコン類から得られるアントシアニン系色素溶液を、RO膜又はUF膜を用いて濾過することを特徴とするアントシアニン系色素の精製方法にある。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で用いることができるアントシアニン系色素水溶液は、臭気成分としてのスルフィド類と天然のアントシアニン系色素を含む赤ダイコン類から得られたものである。具体的には、例えば、赤ダイコン、赤カブ等の抽出液が挙げられる。これらの中でも赤ダイコンが好ましい。

【0011】アントシアニン系色素水溶液は、例えば上記植物を色素が抽出可能な程度に裁断し、適量の水を加えて浸漬し、所望により攪拌して該植物に含まれる色素成分を抽出し、濾過することにより得られる。この場合、水溶液のpHを酸性側に保持して抽出することが望ましい。抽出液のpHは、通常7以下であり、4以下が好ましく、約1～4の範囲がより好ましい。pHの調整に用いられる酸としては、例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、酢酸などの有機酸あるいは塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸を挙げることができる。

【0012】かくして得られる抽出液は、アントシアニン系色素成分と臭気成分としてのスルフィド類を含んでいる。

【0013】次に、上記臭気成分と色素成分を含む水溶液をRO膜又はUF膜で処理し、臭気成分及び低分子量含S成分の除去を行う。膜処理の方法としては、例えば、色素溶液をクロスフロー方式で濾過処理し、臭気成分を含む液を連続的に抜き出しながら、色素溶液に抜けた濾液見合いの水又は弱酸性水溶液を連続的に添加していき、最終的な濾液の抜き出し量と水又は弱酸性水溶液の添加量が色素溶液の1～10倍量になるまで濾過処理を行う方法が挙げられる。

【0014】使用するRO膜としては、通常、食塩阻止率10～70%の比較的ルーズなRO膜が用いられ、その具体例としては、日東電工製NTR-7410、NT

R-7430、NTR-7450等が挙げられる。使用するUF膜としては通常、分画分子量6000以下の比較的分子量の小さいUF膜が用いられ、その具体例としては、旭化成製SEP-0013、SAP-0013、SIP-0013等が挙げられる。弱酸性水溶液としては、上述した有機酸又は無機酸の水溶液が挙げられる。本膜処理により、臭気の軽減された色素溶液を得ることが出来る。

【0015】本発明で用いるアントシアニン系色素水溶液は、上記したごとくRO膜又はUF膜で処理されることにより精製されるが、膜処理前又は後に合成吸着樹脂処理に供することが望ましい。合成吸着樹脂処理の方法としては、例えば、合成吸着樹脂カラムに色素成分と臭気成分を含む色素溶液を通液し、先ず該樹脂に臭気成分と色素成分の両方を吸着させ、先に破過して出て来る色素成分を含む通過液から回収を開始し、後から破過して出て来る臭気成分を含む通過液までの間の色素液を回収する方法が挙げられる。

【0016】本発明で用いる合成吸着樹脂としては、ステレンービニルベン共重合体系樹脂又はアクリルエステル共重合体系樹脂等の網目状分子構造を持つ無極性の多孔質吸着樹脂が好ましい。その具体例としては、ダイアイオンHP-20、HP-50、SP-206、SP-825（以上、三菱化学社製）；アンバーライトXAD-2、XAD-4、XAD-7、XAD-8（以上、ロームアンドハース社製）等が挙げられる。

【0017】また通液は、臭気成分と色素成分を含む水溶液に引き続いて、これらの成分を含まない水溶液で行っても良い。通液に用いる水溶液のpHは4以下が好ましく、約1~4の範囲がより好ましい。pHの調整に用いられる酸は前記したものが用いられる。

【0018】液の通過速度は特に限定されないが、流量が多いと装置当たりの処理量が確保できるが、流水の乱れとか吸着帯長が長くなる等が起こるので限界があり、速度を落とすほど吸着は良くなるが、逆に単位時間当たりの処理量が低下する。従って、通液速度は通常SV=0.1~1.0が適当である。

【0019】色素成分の破過が始まるまでの通液量はベッドボリューム（以下、これを「BV」と称することがある）の3~4倍（3~4BV）程度であり、回収の開始は、通常1~1.0BV、好ましくは2~6BVの通液後から行なえばよい。

【0020】また、色素成分が樹脂に吸着している間は、通過液は透明であり、色素成分が破過し始めると赤色に変化するので、通過液の吸光度をチェックして回収開始点を決めるのが好ましい。回収の終点は、上記のとおり臭気成分の破過点をベッドボリュームで予め確認しておいて判断してもよいし、人間が臭いを嗅いでも十分に判断が可能であり、ヘッドスペースGC法を用いる気相部サンプルのスルフィド類の分析によっても判断でき

る。本樹脂処理により、ほとんど臭いのない色素溶液が得られる。

【0021】上記膜処理により、臭いが少なくかつ臭いの少ない色素溶液が得られる。さらに、膜処理と樹脂処理を組み合わせることにより、ほとんど無臭で、かつ臭いの少ない色素液を得ることができる。なお、膜処理と樹脂処理の順序、処理回数並びに膜及び樹脂種類の組み合わせについては、特に限定されない。

【0022】かくして得られる色素溶液は、それ自体既知の通常用いられる方法により濃縮溶液とすることもできる。

#### 【0023】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0024】実施例1

赤ダイコン1Kgを適当な大きさに裁断し、大型抽出器にて、クエン酸1%の水溶液5リットルを仕込み、常温下で8時間程で抽出し3回繰り返す。該抽出液を分離回収集液したものを加熱減圧濃縮器を用いて、水分を蒸発除去釜濃縮した液を樹脂接液させる為の赤ダイコン色素抽出液を製造した。該液の一部を孔径1.6μmのガラス繊維ろ紙でろ過後、赤ダイコン色素原液として以下に述べるテストに供した。なお該赤ダイコン色素原液の512nmにおける吸光度（A512値）は2.90であった。

【0025】上記赤ダイコン色素原液500mLを、日東電工製RO膜NTR-7430を用いてクロスフロー方式でろ過処理し、臭気成分を含むろ液を連続的に抜き出しながら、色素原液に抜けたろ液見合いの0.1%クエン酸水溶液を連続的に添加していき、最終的なろ液の抜き出し量と添加クエン酸水溶液量が1.5Lなるまでろ過処理を行い、500mLの赤ダイコンRO膜処理液を得た。該処理液のA512値は2.65であった。該処理液をヘッドスペースGCにてスルフィド類を分析すると同時に、官能試験により臭気の評価を行った。その結果を表1に示した。更に、該処理液を冷蔵庫（約4℃）で1ヶ月間保存し、その後ヘッドスペースGCにてスルフィド類を分析すると同時に、官能試験により臭気の評価を行った。その結果を表2に示した。

#### 【0026】実施例2

実施例1と同様の方法にて、500mLの赤ダイコンRO膜処理液を得、該処理液を、径12.5mmφのガラス製カラムにつめた20cm<sup>3</sup>の合成吸着樹脂ダイアイオンHP20（三菱化学社製）をSV=3の流速で通過させ、BV=5からカラム通過液を回収し始めて、樹脂通過液410mLを得た。該処理液のA512値は2.60であった。該処理液をヘッドスペースGCにてスルフィド類を分析すると同時に、官能試験により臭気の評価を行った。その結果を表1に示した。更に、該処理液を

冷蔵庫（約4℃）で1ヶ月間保存し、その後ヘッドスペースGCにてスルフィド類を分析すると同時に、官能試験により臭気の評価を行った。その結果を表2に示した。

#### 【0027】実施例3

600mLの赤ダイコン色素原液を径12.5mmφのガラス製カラムにつめた20cm<sup>3</sup>の合成吸着樹脂ダイアイオンHP20（三菱化学社製）をSV=3の流速で通過させ、BV=3からカラム通過液を回収し始めて、樹脂通過液500mLを得た。該色素処理液を、旭化成製UF膜SEP-0013を用いてクロスフロー方式でろ過処理し、ろ液を連続的に抜き出しながら、色素処理液に抜けたろ液見合いの1%クエン酸水溶液を連続的に添加していき、最終的なろ液の抜き出し量と添加クエン酸水溶液量が1.5Lになるまでろ過処理を行い、480mLの赤ダイコンUF膜処理液を得た。該処理液のA512値は125であった。該処理液をヘッドスペースGCにてスルフィド類を分析すると同時に、官能試験により臭気の評価を行った。その結果を表1に示した。更

に、該処理液を冷蔵庫（約4℃）で1ヶ月間保存し、その後ヘッドスペースGCにてスルフィド類を分析すると同時に、官能試験により臭気の評価を行った。その結果を表2に示した。

#### 【0028】比較例1

600mLの赤ダイコン色素原液を径12.5mmφのガラス製カラムにつめた20cm<sup>3</sup>の合成吸着樹脂ダイアイオンHP20（三菱化学社製）をSV=3の流速で通過させ、BV=3からカラム通過液を回収し始めて、樹脂通過液500mLを得た。該処理液のA512値は280であった。該処理液をヘッドスペースGCにてスルフィド類を分析すると同時に、官能試験により臭気の評価を行った。その結果を表1に示した。更に、該処理液を冷蔵庫（約4℃）で1ヶ月間保存し、その後ヘッドスペースGCにてスルフィド類を分析すると同時に、官能試験により臭気の評価を行った。その結果を表2に示した。

#### 【0029】

#### 【表1】

	A512	スルフィド 相対値	官能評価
赤ダイコン色素原液	290	1.0	++++
実施例1	265	0.2	+
実施例2	260	0.04	-
実施例3	125	0.02	-
比較例	280	0.1	+

-: 臭いなし    +~++++: +が多いほど臭いが強い

#### 【表2】

#### 【0030】

	スルフィド 相対値	官能評価
赤ダイコン色素原液	1.0	++++
実施例1	0.3	++
実施例2	0.2	+
実施例3	0.2	+
比較例	0.7	+++

-: 臭いなし    +~++++: +が多いほど臭いが強い

#### 【0031】

【本発明の効果】本発明によれば、臭気成分としてスルフィド類を含むアントシアニン系色素溶液をRO処理又はUF膜処理に供することにより、臭気が低減されかつ

戻り臭の少ない色素溶液を得ることが可能となる。更に、RO膜処理又はUF膜処理と合成吸着樹脂処理とを組み合わせた精製処理を行うことにより、上記した効果があがる。

フロントページの続き

(72)発明者 安部 修一

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号

三菱化学株式会社黒崎事業所内

(72)発明者 石川 誠

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号

三菱化学株式会社黒崎事業所内

Fターム(参考) 4B018 MA02 MF01